

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-202110

(43)Date of publication of application : 12.10.1985

(51)Int.Cl.

C08F220/30
C08F222/20
// G02B 1/04

(21)Application number : 59-056236

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 26.03.1984

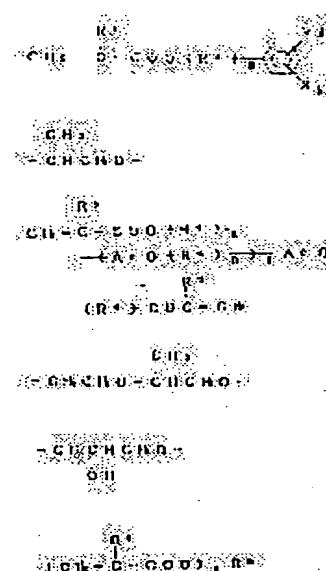
(72)Inventor : TAKENOSHITA YOICHIROU
TAGOSHI HIROTAKA
YOSHIDA HARUO

(54) COMPOSITION FOR HIGH-REFRACTIVE INDEX RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled composition which can give a high refractive index resin excellent in high-speed moldability, transparency, non-colorability, surface hardness, solvent resistance, heat resistance, etc., comprising specified three kinds of polymerizable monomers.

CONSTITUTION: A mixture is radical-polymerized which contains 30W95wt% polymerizable monomer of formula I (wherein R1 is H or CH₃, R₂ is -CH₂CH₂O- or a group of formula II, X and Y are each Cl, Br, CH₃, CH₃O, or C₆H₅O, k and l are 0 or positive integers satisfying the relationship: k+l=1W5 and m is 1W3), 0W70wt% polymerizable monomer of formula III (wherein R₃ is H or CH₃, R₄ is a group of formula IV or V, Ar is a bivalent phenol residue, n is 1W3, p is 0W4, p=0 when R₄ is a group of formula IV and n=1 when R₄ is a group of formula V, and 5W30wt% polymerizable monomer, refractive index ≥ 1.450, represented by formula VI (wherein R₅ is H or CH₃, R₆ is a q-valent saturated aliphatic hydrocarbon group which may contain an ether, ester, or alcohol group, and q is 2W6).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-202110

⑤Int.Cl.
C 08 F 220/30
222/20
// G 02 B 1/04

識別記号

庁内整理番号

⑩公開 昭和60年(1985)10月12日

8319-4J
8319-4J
8106-2H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑥発明の名称 高屈折率樹脂用組成物

⑦特 願 昭59-56236
⑧出 願 昭59(1984)3月26日

⑨発明者 竹ノ下 洋一朗 大分市大字中ノ洲2番地 昭和電工株式会社内
 ⑩発明者 田 越 宏孝 大分市大字中ノ洲2番地 昭和電工株式会社内
 ⑪発明者 吉 田 晴雄 大分市大字中ノ洲2番地 昭和電工株式会社内
 ⑫出願人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
 ⑬代理人 弁理士 菊地 精一

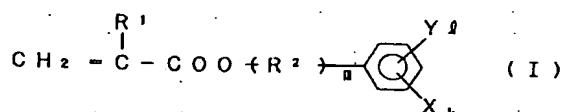
明細書

1. 発明の名称

高屈折率樹脂用組成物

2. 特許請求の範囲

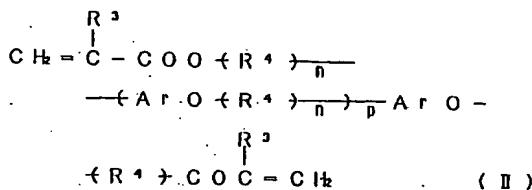
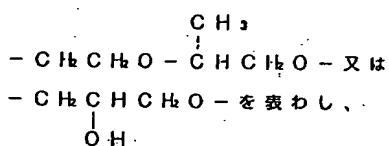
(A) 一般式 (I)



(式中、 R^1 は H 又は CH_3 を表わし、 R^2 は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 又は $-\text{CH}_3$ 。
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ を表わし X、Y は同じでも異っていても良く、Cl、Br、 CH_3 、 CH_3O 、又は $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ を表わし、(K、又は $K+1=1 \sim 5$ を満す整数、n は 1 ~ 3 の整数を表わす) で示される組合性単量体又はこれらの混合物 30 ~ 95 重量 % と、

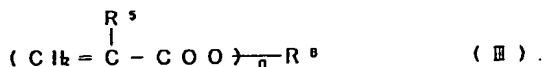
(以下余白)

(B) 一般式 (II)

(式中、 R^3 は H 又は CH_3 を表わし、 R^4 は Ar は二価フェノールの残基を表わし、n は 1 ~ 3 の整数を表わし、p は 0 ~ 4 の整数を表わすが、

R^4 が $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ の場合は p = 0 であり、 R^4 が $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ の場合は p = 1 である) で示される組合性単量体又はこれらの混合物 0 ~ 70 重量 % と、

(C) 屈折率が 1.450 以上の一般式 (III)



(式中、R⁵はH又はCH₃を表わし、R⁸は原子価qのエーテル、エステル、アルコールを含んでいてもよい飽和脂肪族炭化水素基を表わし、qは2~6の整数を表わす)で示される重合性単量体又はそれらの混合物5~30重量%よりなり、成分(A)、(B)及び(C)の合計量が100%である高屈折率樹脂用重合性組成物。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は屈折率が1.58以上の高屈折率樹脂用組成物に因し、特に高速成形性に優れた高屈折率樹脂用組成物に関するもの。

従来技術

無機ガラスは、その優れた透明性、硬さ、キズのつきにくさ、耐候性などの特徴を生かして従来多くの用途に使われて来たが、反面脆く、割れ易く、重いという欠点を有している。一方、有機ガラスは、無機ガラスにはない軽さ、安全性、加工

性、染色性等の利点を有しており、現在ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ジエチレングリコールジアリルカーボネートの重合体などが利用されている。とりわけ眼鏡レンズの如き用途では、軽さ、安全性(割れにくさ)の点から有機ガラスに対する期待は極めて大きいものがある。しかし、ジエチレングリコールジアリルカーボネートの重合体は屈折率が低く(屈折率1.499)、無機ガラスのレンズに比べ肉厚にならざるを得ないという欠点を有している。

この欠点を改善するため、屈折率の高い樹脂を用いる試みがなされているが、ポリスチレン(屈折率1.59)、ポリカーボネート(屈折率1.59)等は熱可塑性樹脂であり、耐溶剤性に劣ること、更には主として射出成形によって成形するため成形時の歪が残り易いという欠点を有している。かかる観点から、高屈折率の架橋重合性モノマーを用いて加熱硬化せしめる先行技術がいくつか開示されている。例えば、特開昭55-13747号、同56-61411号、同56-61412号、同57-2311号、

同57-2312号、同57-23611号、同57-28115号、同57-28116号、同57-28117号、同57-28118号の各公報を挙げることが出来る。しかしながら、これら先行技術は、いずれも注型用治具に単量体組成物と重合開始剤の均一混合物を注入後、長時間かけて熱重合を行なうことにより所望する硬化物を得ているが、そのために注型用治具の回転が懶くて多数の注型用治具を必要とし、また、長時間をかけて行なう重合に要する熱エネルギーも膨大になり、極めた生産性が低い等の欠点を有している。

発明の目的

本発明物等はこのような先行技術の欠点に鑑み、高速成形性に優れた高屈折率樹脂用組成物を開発すべく鋭意研究を進めた結果、特定のフェニル骨格を有する(メタ)アクリレートモノマーと二価フェノールから誘導される(メタ)アクリレートモノマー及び単量体屈折率が1.450以上のエーテル、エステル、アルコールを含んでいてもよい飽和脂肪族炭化水素系の多官能(メタ)アクリレートからなる重合性組成物を共重合硬化することに

よって極めて短時間で、高屈折率を有し、かつ表面硬度、耐溶剤性、耐熱性、耐衝撃性、染色性等に優れた高屈折率樹脂が得られることを見出し、本発明を達成した。

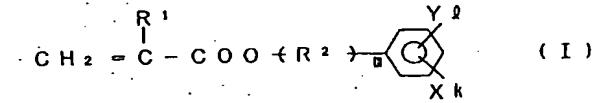
従って、本発明の目的は、屈折率1.58以上の高屈折率樹脂を製造することができる組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は光学レンズとして望ましい透明性及び無着色性を有するレンズ用高屈折率樹脂を製造することができる組成物を提供することにある。

更に、本発明の他の目的は優れた表面硬度、耐溶剤性、耐熱性、染色性及び加工性を兼備したレンズ用高屈折率樹脂を製造することができる組成物を提供することにある。

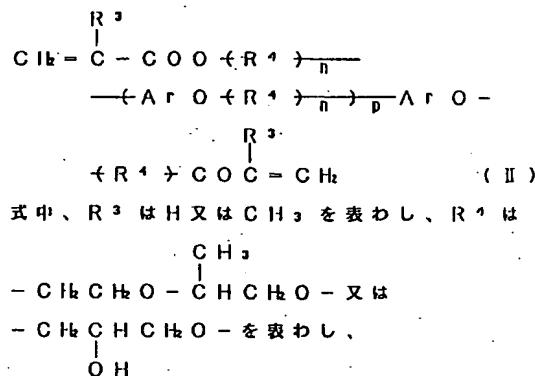
発明の構成

本発明の高屈折率樹脂用組成物は、一般式(I)



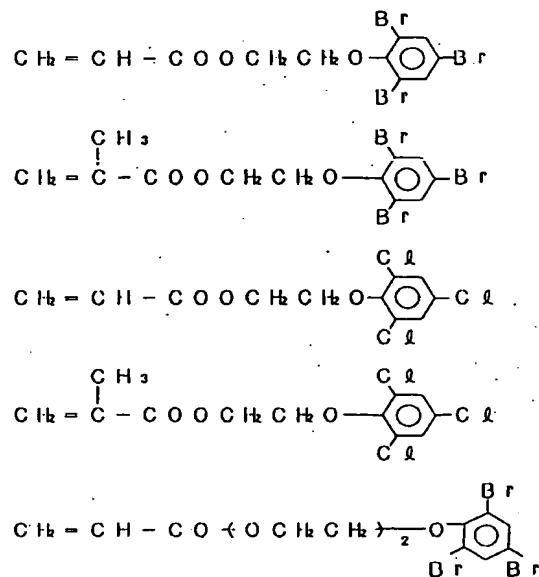
(式中、R¹はH又はCH₃を表わし、R²は
 $-CH_2CH_2O-$ 、又は
 CH_3
 $-CH_2CH_2O-$ を表わしX、Yは同じでも異っていても良く、Cl、Br、CH₃、CH₃O、又はC₆H₅Oを表わし、(K、IはK+I=1~5を満す整数、nは1~3の整数を表わす)で示される重合性单量体又はこれらの混合物30~95重量%と、

(B) 一般式(Ⅱ)



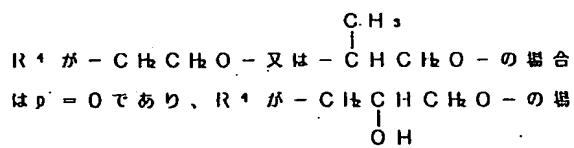
OH

には、30~95重量%、好ましくは33~90重量%、更に好ましくは35~85重量%の量で用いられる。かかる单量体の例としては



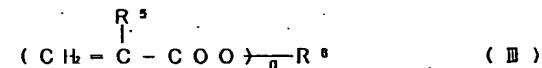
(以下余白)

Ar は二価フェノールの残基を表わし、 n は 1 ~ 3 の整数を表わし、 p は 0 ~ 4 の整数を表わすが、



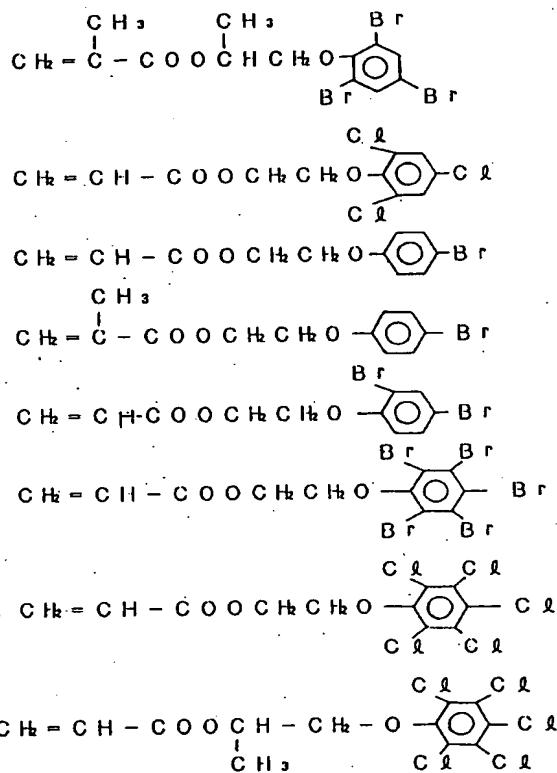
合は $n = 1$ である) で示される重合性单體又はこれらの混合物 0 ~ 70 重量% と、

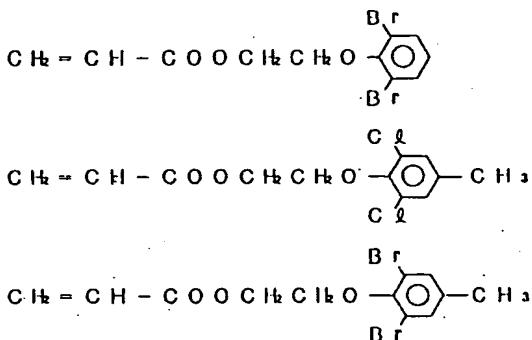
(C) 凹折率が 1.450以上の一 般式 (Ⅲ)



(式中、R⁵ は H 又は CH₃ を表わし、R⁶ は原子価のエーテル、エステル、アルコールを含んでいてもよい飽和脂族炭化水素基を表わし、q は 2 ~ 6 の整数を表わす) で示される環合性単量体又はそれらの混合物 5 ~ 30 質量% よりなり、成分(A)、(B) 及び(C) の合計量は 100% である。発明の構成の具体的説明

本発明方法において用いられる前記一般式(I)の単量体(A)は、本発明の目的を達成するため



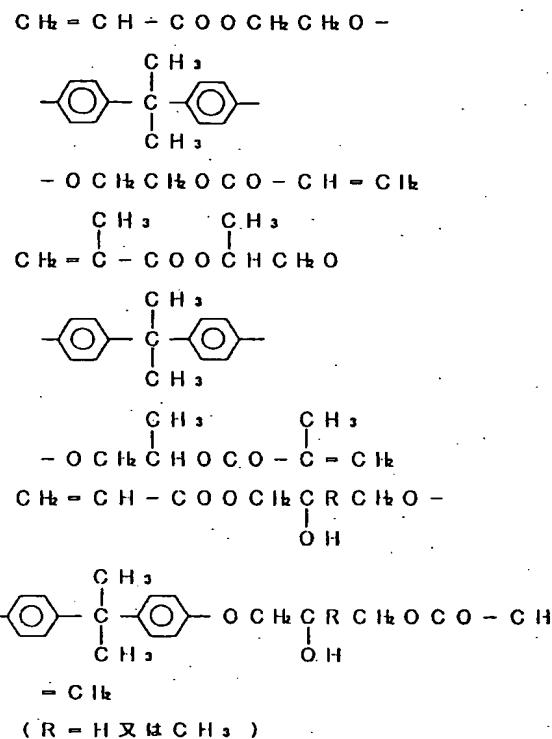


などがあげられる。

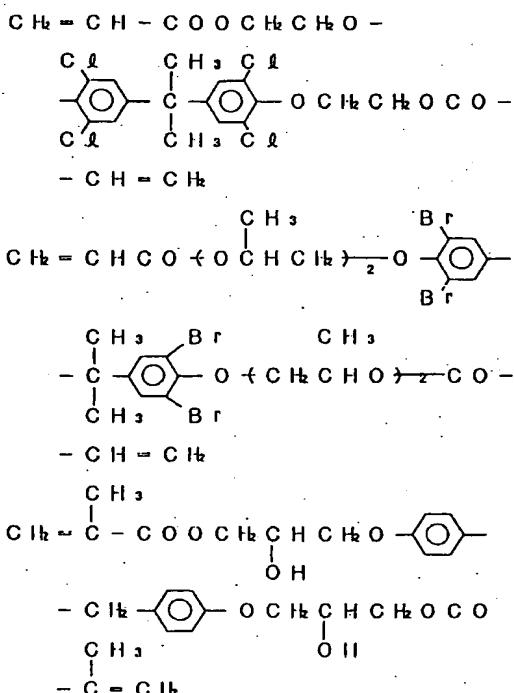
本発明において用いられる前記一般式(Ⅱ)の单量体(B)は、本発明の目的を達成するためには0~70重量%、好ましくは0~67重量%、更に好ましくは0~65重量%で用いられる(なお、0重量%は単量体(B)が存在しない場合も含む)。単量体(B)が含まれることによって硬化取縮に伴なうモールドからの剥離ができるだけ少くし、初性或いは場合には染色性が改善される。

ななる異同体の例としては、

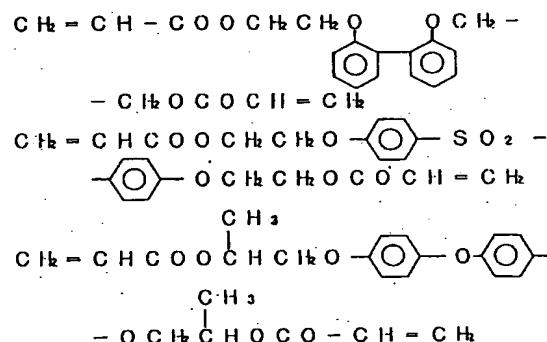
(以下余自)



(以下余白)



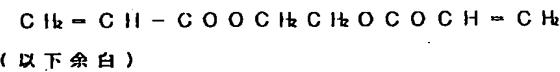
(以下參照)

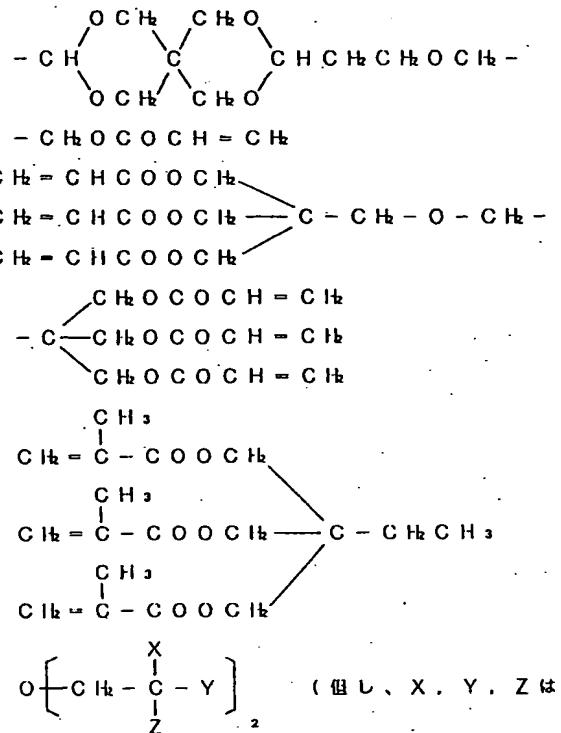
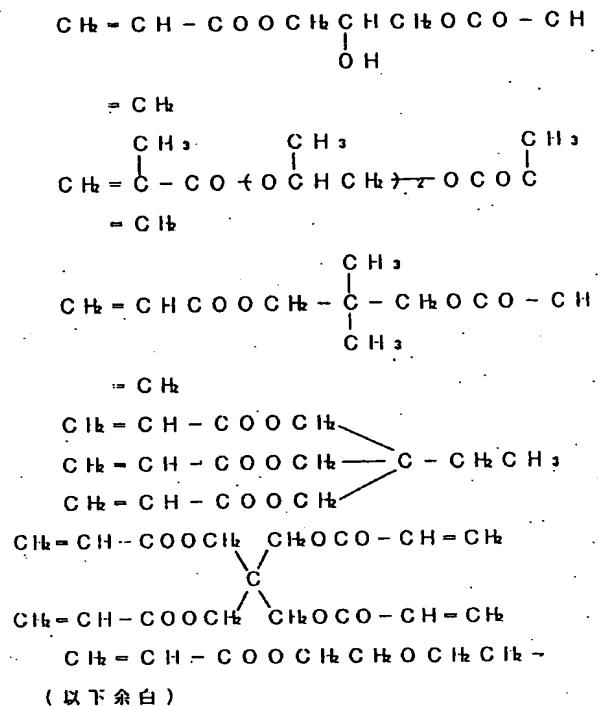


などがあげられる。

本発明において、前記一般式(Ⅲ)の単量体(C)は本発明の目的を達成するためには、5～30重量%、好ましくは10～27重量%、更に好ましくは15～25重量%の量で用いられる。単量体(C)の使用はアッペ数を高める目的と共に架橋密度を高め、共重合硬格物の耐溶剤性、硬度などの改善をするのに好適である。

かかる単量体(C)の例としては、





(以下余白)

$(\text{CH}_2 = \text{CH COO} + \text{O} (\text{CH}_2)_5 \text{CO} + \text{O} -$
 $- \text{OCH}_2)_b$, $(\text{CH}_2 = \text{CH COOCH}_2)_c$ から選ばれる等しくても異なっていても良く、かつ、X, Y, Zが同時に
 $(\text{CH}_2 = \text{CH COOCH}_2)_c$ ではない有機基を表わし b と c の和は 6 であり、かつ a と b との積は 2, 4, 6 から選ばれる数を表わす)
 などがあげられる。

本発明において用いられるこれら単組体（但し単組体(A), (B) 及び(C) の合計は 100重量%である）の混合割合は、それぞれの単組体の種類及び使用量により異なるため、一義的には決められないが、単組体(A) の割合が 95重量%を越えると、共重合硬化物の表面硬度、耐熱性、耐溶剤性、切削加工性が不足して好ましくなく、逆に 30重量%未満では共重合硬化物の表面硬度、耐溶剤性は高められるものの耐衝撃性、加工性が低下して好ましくない。

また単組体(C) の使用割合は単組体(A) 及び(B) の種類、使用量あるいは単組体(C) 自体の

折率、官能基数などにより異なるため一義的には決められないが、多くとも 30重量%までである。

30重量%を越えると共重合硬化物の表面硬度、耐溶剤性のほかアッペ度も高められるものの屈折率、耐衝撃性、加工性が低下して好ましくなく、更に場合によって硬化の際に重合収縮により成型から剥離し易くなり、硬化物の表面精度が低下して好ましくない。

本発明に係る組成物から高屈折率樹脂を製造するには、ラジカル重合開始剤を用いて、ラジカル重合によって行なうことができる。重合方法は、熱重合のみならず、紫外線、アセチル等の活性エネルギー線を用いた重合方法も使用出来、いずれの方法によつても短時間で光学歪のない高屈折率樹脂を得ることが出来る。

特に紫外線を用いる重合は短時間で共重合させることが可能であり、生産が著しく高められるだけでなく、光学歪みの少ない硬化物が得られるという利点があり、本発明において特に好適である。

熱重合を行なう場合は、過酸化ベンゾイル、ジ

イソブロピルバーオキシジカルボネート、アソビスイソブチロニトリル等通常のラジカル重合開始剤を用いることが出来る。

紫外線硬化による場合には、一般に知られているベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブロピルエーテル、ベンゾイジンイソブチルエーテル、2-ヒドロキシ-2-ベンゾイル-プロパン、アソビスイソブチロニトリル、ベンジル、チオキサントン、ジフェニルジスルフィド等の光増感剤を使用することが出来る。これらのラジカル重合開始剤あるいは光増感剤は、共重合組成物に対して多くとも5重量%程度の量で用いられる。また線等の放射線を使用する場合には、一般に重合開始剤の添加は必ずしも必要としない。

本発明に係る共重合組成物には、前記した单量体の他に黄変防止剤（例えばトリオクチルホスフアイトなど）、レペリング剤（フッ素界面活性剤など）、紫外線吸収剤（例えば2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリ

アゾールなど）を重合硬化を妨げない範囲で添加することが出来る。

更に本発明に係るレンズの作製は、共重合組成物をガラスモールド及びガスクケットより粗立てられたレンズ用鋳型のなかに注入し、加熱、紫外線の照射あるいはその他の活性エネルギー線を照射し、硬化後脱型することによって行なわれる。

また、本発明の組成物から製造された樹脂の屈折率は、原料の配合比によつても異なるが、

1.58～1.65であり、一般の透明熱硬化性樹脂（ユリア樹脂1.54、メラミン樹脂1.55、アルキド樹脂1.55、ジアリルフタレート樹脂1.56、ジユチレングリコールビスアリルカルボネート樹脂1.499）にくらべて大きいばかりでなく、耐熱性、表面硬度等に優れていることから、眼鏡レンズの他カメラレンズ、発光ダイオードの封止材、レンズ接着剤、夜光ビーズバインダー、その他の光学素子並びにボタン等の装飾用柱型物、塗料等にまでその利用可能範囲を拡大でき、その工業的意義は大きいものである。

実施例

以下、実施例によって本発明を更に詳しく説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

なお、実施例、比較例において得られる成形物は下記の試験法により諸物性を測定した。

(1) 屈折率

アッベの屈折計を用いて20℃における屈折率を測定した。接触液にはプロモナフタリンを用いた。

(2) 硬度

バーコール硬度計を用いて測定した。

(3) 表面状態

成形物の表面の表面状態を目視観察し、表面とも平滑な状態にあるものを○、僅かに表面に荒れが認められるものを△、表面全体に荒れが認められるものを×とした。

(4) 光線透過率

厚さ2mmの共重合硬化物の平板について550nmでの光線透過率を示した。

(5) 耐衝撃試験

FDA規格に基づき厚さ2mmの共重合硬化物の平板の中心部に高さ127mmより直徑15.9mm、重さ16.2gの鋼球を落し、割れないものを良とした。

(6) 耐熱性

120℃の熱風乾燥器中に3時間放置した後、目視観察で着色、表面の亜みが観察されないものを○、表面の亜みが観察されるものを×とした。

(7) 染色性

0.2%のディスバースブラウン3水溶液に成形物を浸漬し、92℃で10分間浸漬して引上げ、よく水洗して乾燥した。この染色成形物で染色ムラが全く認められないものを○とし、やや染色ムラが認められるものを△とした。

実施例1

2.4:6-トリプロモフェノキシエチルアクリレート80重量部、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート20重量部、2-ベンゾイル-2-ヒドロキシプロパン0.1重量部、黄変防止剤としてトリフェニルホスフィン0.1重量部及び紫外線吸収剤として2-(2-ヒドロキシ-5-メチル

フェニル) - 2H-ベンゾトリアゾール 0.03 重量部を混合して均一組成物とした。これをガラス製レンズ用鋳型に注入し、脱泡した後、80W/cm のランプ入力をもつ3kW高圧水銀灯を用い、20cm の距離で表裏両面延べ20秒間、紫外線照射した。その後、鋳型をはずし、100°Cのオーブン中で1時間加熱処理することにより光学歪のない無色透明のレンズを得た。

この様にして得られたレンズの物性を第1表に示す。

実施例2～6

第1表に示す単量体組成で各種単量体を均一に混合し、実施例1と同一条件でレンズを作成した。重合物のレンズ物性の測定結果を第1表に示す。

比較例1

実施例1で用いた単量体の代りにレンズ製造用モノマーとして一般に使用されているCR-39 (ジエチレングリコールビスアリルカルボネート) を用いた他は実施例1と全く同一条件で紫外線を照射したが、10分照射しても軟いゲルが得られる

のみでレンズに使用出来るような硬化物は得られなかった。

比較例2～3

本発明の請求範囲外の単量体組成で各種単量体を均一に混合し、実施例1と同一条件でレンズを作成した。重合物のレンズ物性の測定結果を表1に示す。

上記の各実施例及び比較例からして、本発明の重合性組成物を用いて得られた樹脂が高屈折率用樹脂として極めて好適であり、各種用途に使用して秀れていることが明らかであろう。

(以下余白)

第1表

実施例番号	単量体組成(重量%)			物性							
	単量体A	単量体B	単量体C	屈折率	色	硬度	耐衝撃性	表面状態	光線透過率	耐熱性	染色性
1 TBPEA80	-	DPHA20	1.609	無色	BS85 BH35	良	○	91	○	○	○
2 TBPEA60	BPAEA35	TMPTA5	1.594	無色	BS85 BH30	良	○	90	○	○	○
3 TBPEA40	BPAEA40	DPHA20	1.583	無色	BS85 BH35	良	○	90	○	○	○
4 TBPEA35	BPAPA50	PETA15	1.590	無色	BS85 BH30	良	○	89	○	○	○
5 TBPEA60	OBEA35	TMPTA5	1.599	無色	BS85 BH30	良	○	90	○	○	○
6 TBPEA40	OBEA40	DPHA20	1.592	無色	BS85 BH35	良	○	90	○	○	○
比較例1	CR-39 100	-	-	10分間照射するもゲル生成のみ、測定出来ず							
2 TBPEA60	BPAEA5	DPHA35	1.581	無色	BS85 BH35	不良	△	91	○	△	
3 TBPEA97	-	DPIIA3	1.607	無色	BS85 BH25	良	○	90	×	○	

注) TBPEA: 2, 4, 6-トリプロムフェノキシエチルアクリレート
DPHA: ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート
TMPTA: トリメチロールプロパントリアクリレート
PETA: ベンタエリスリトールテトラアクリレート
BPAEA: 2, 2-ビス(4-(β -アクリロイルオキシエトキシ)フェニル)プロパン
BPAPA: 実施例で用いたエポキシアクリレート
OBEA: 2, 2'-ビス(β -アクリロイルオキシエトキシ)ビフェニル

実施例7

2.4.6-トリプロモフェノキシエチルアクリレート60重量部、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンの結合によって得られたエポキシ当量190のエポキシ樹脂1モルとアクリル酸2モルとを塩化リチウム触媒の存在下、120°Cで加熱反応させて得られたエポキシアクリレート30重量部、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート5重量部、2-ベンゾイル-2-ヒドロキシプロパン0.1重量部、黄変防止剤としてトリス-(n-オクチル)ホスファイト0.1重量部を混合し、よく脱拌して均一に溶解させた。これを発光ダイオード封止用ガラス型に注入し、リード線によって基板に接続したGaPダイオード素子を浸漬して脱気した後80W/cmのランプ入力をもつ3kW高圧水銀灯を用いて周囲から紫外線照射した。10秒間で完全に硬化し、屈折率1.596の透明な封止硬化物となつた。

実施例8

2.4.6-トリクロルフェノキシエチルアクリ

リレート75重量部、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンの結合によって得られたエポキシ当量190のエポキシ樹脂1モルとアクリル酸2モルとを塩化リチウム触媒の存在下、120°Cで加熱反応させて得られたエポキシアクリレート20重量部、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート5重量部、ベンイソンイソプロピルエーテル0.1重量部、黄変防止剤としてトリス-(n-オクチル)フォスファイト0.1重量部を混合し、60°Cでよく脱拌して均一に溶解させた。

これを発光ダイオード封止用ガラス型に注入し、リード線によって基板に接続したGaPダイオード素子を浸漬して脱気した後、80W/cmのランプ入力をもつ3kW高圧水銀灯を用いて周囲から紫外線照射した。10秒間で完全に硬化し、屈折率1.581の透明な封止硬化物となつた。

特許出願人 昭和電工株式会社